

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

21. 1. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 1 月 2 8 日
Date of Application:

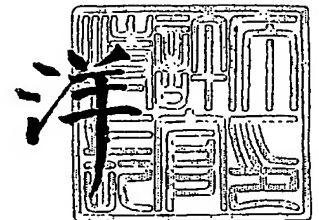
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 1 9 7 5 7
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 4 - 0 1 9 7 5 7]

出 願 人 大日本インキ化学工業株式会社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 3 月 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 PX030441
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08F 20/06
C08F 2/32
A61L 15/60

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府泉大津市二田町 3 - 3 - 3 - 2 0 2
【氏名】 田中 寿計

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府堺市上野芝向ヶ丘町 1 - 1 3 - 1 9
【氏名】 山村 和夫

【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県西宮市結善町 2 - 2 6 - 5 0 3
【氏名】 長谷川 義起

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府堺市新金岡町 5 - 5 - 4 0 6
【氏名】 亀井 政之

【特許出願人】
【識別番号】 000002886
【氏名又は名称】 大日本インキ化学工業株式会社

【代理人】
【識別番号】 100088764
【弁理士】
【氏名又は名称】 高橋 勝利
【電話番号】 03-5203-7757

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 008257
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0214178

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

エチレン性不飽和結合及び酸基を有し、重量平均分子量が 500～50,000 のオリゴマー（A）と、水溶性のエチレン性不飽和単量体（B）との共重合体からなる吸収性樹脂を主成分として含んでなる吸収性材料。

【請求項 2】

前記オリゴマー（A）が、エポキシ基及びエチレン性不飽和結合を有する化合物とポリ（メタ）アクリル酸とを反応させて得られるものである請求項 1 記載の吸収性材料。

【請求項 3】

前記水溶性のエチレン性不飽和単量体（B）が、（メタ）アクリル酸である請求項 1 又は 2 記載の吸収性材料。

【請求項 4】

前記エポキシ基とエチレン性不飽和結合とを有する化合物が、グリシジル（メタ）アクリレートである請求項 2 又は 3 記載の吸収性材料。

【請求項 5】

前記共重合体が、界面活性剤の存在下、疎水性有機溶媒中で、エチレン性不飽和結合及び酸基を有し、重量平均分子量が 500～50,000 のオリゴマー（A）と水溶性のエチレン性不飽和単量体（B）とを逆相懸濁重合させることにより得られるものである請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の吸収性材料。

【書類名】明細書

【発明の名称】吸収性材料

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規にして有用なる吸収性材料に関する。本発明に係る方法により得られる吸収性材料は、体液、特に血液の吸液速度が大きく、生理用品や紙おむつなどの吸収性物品の原料として有用な吸水性材料として利用可能なものである。

【背景技術】

【0002】

吸水性材料として、澱粉-アクリロニトリルグラフト重合物の加水分解物や架橋ポリアクリル酸の部分中和物などの種々のものが古くから知られている。

このような吸水性材料は、一般に真水に対しては自重の数百倍から数千倍の高い吸水能力を発揮し得るが、塩類を含む水に対する吸水能力は極めて小さい。このため、吸水性材料の分野では、塩類を含む水に対する吸水能力を高める試みが種々なされている。塩類を含む水に対する吸水能力が高められた吸水性材料として、耐塩性が小さなイオン性の吸水性材料と、耐塩性が大きな非イオン性の吸水性材料とを組合わせたものが考えられている。このような吸水性材料として、例えば次のものが提案されている。

(1) カルボキシル基およびその塩を含有するエチレン性不飽和モノマーと、一方の末端に疎水基を有するポリオキシアルキレングリコールアリルエーテルとの共重合体からなる水膨潤性ポリマー（例えば特許文献1参照）、(2) カルボキシル基およびその塩を含有するエチレン性不飽和モノマーと、一方の末端にアルキル基を有するアルキルポリオキシアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレートとの共重合体からなる水膨潤性ポリマー（例えば特許文献2参照）、(3) カルボキシル基およびその塩を含有するイオン性ポリマーに、非イオン性ポリマーのポリビニルアルコールおよびポリエチレンオキサイドを混合し、この混合物にパーオキサイド系ラジカル開始剤を加えて加熱架橋して得られた吸水性材料（例えば特許文献3参照）、(4) イオン性の吸水性材料と架橋ポリエチレンオキサイドとを有機溶剤の存在下で均一に混合し、その後溶剤を蒸発除去して得られた吸水性材料（例えば特許文献4参照）、(5) イオン性吸水性材料微粉末、非イオン性吸水性材料微粉末および樹脂バインダーからなる吸水性材料（例えば特許文献5参照）。

【0003】

しかし、これらの方法では、イオン性吸水性材料が有する高吸水能および高速吸水性などの長所と、非イオン性吸水性材料が有する耐塩性などの長所とが同時に発揮され低耐塩性がある程度は改善されるが、血液等の体液の吸収性能、特に血液の繰り返し吸血性に対し上述の各種吸水性材料では、その効果は充分ではなかった。

また、分子内に少なくとも1つのエチレン性不飽和結合を有する無水ポリ酸性アミノ酸とエチレン性不飽和モノマーを反応させることにより得られる吸水性材料も提案されている（例えば、特許文献6参照）。

【0004】

特許文献6によれば、分子内に少なくとも1つのエチレン性不飽和結合を有する無水ポリ酸性アミノ酸とエチレン性不飽和モノマーを反応させることにより得られる吸水性樹脂を用いることにより、優れた吸水性、特に血液の吸収性を実現している。

しかし、これらの方法では、処理によっては着色するなどの問題もあった。

【特許文献1】特開昭62-27408号公報

【特許文献2】特開平3-93815号公報

【特許文献3】特開平1-92226号公報

【特許文献4】特開昭63-31539号公報

【特許文献5】特開2001-31704号公報

【特許文献6】特開2003-033652号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

従って、本発明の課題は、着色することなく、体液、特に血液の吸収性能、繰り返し吸血性が改良された吸収性材料を提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、エチレン性不飽和結合及び酸基を有するオリゴマーと、エチレン性不飽和結合を有する水溶性単量体との共重合体からなる吸収性樹脂を主成分として含んでなる吸収性材料を用いることにより、体液、特に血液の吸収性能を改善出来ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

すなわち本発明は、エチレン性不飽和結合及び酸基を有し、重量平均分子量が500～50,000のオリゴマーと、エチレン性不飽和結合を有する水溶性単量体との共重合体からなる吸収性樹脂を主成分として含んでなる吸収性材料を提供するものである。

【発明の効果】

【0008】

本発明の吸水性材料は、血液の吸収特性に優れるので、生理用ナプキン、タンポン、医療用血液吸収性シート、ドリップ吸収剤等の血液吸収性物品に有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下本発明を具体的かつ詳細に説明する。

本発明の吸収性材料はエチレン性不飽和結合及び酸基を有するオリゴマーと、エチレン性不飽和結合を有する水溶性単量体との共重合体からなる吸収性樹脂を主成分として含んでなるものである。

【0010】

本発明に使用するエチレン性不飽和結合及び酸基を有するオリゴマーとしては、特に限定されないが、エポキシ基とエチレン性不飽和結合とを有する化合物と酸基を有するオリゴマー、および／又は酸基を有するオリゴマーの塩とを反応させて得られるオリゴマーを用いるのが好ましい。

かかるエポキシ基とエチレン性不飽和結合とを有する化合物としては、アリルグリシジルエーテル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等を例示することができる。

【0011】

酸基を有するオリゴマーとしては、化学合成によるものとして、ポリアクリル酸、ポリ（イソブチレンーマレイン酸）、ポリビニルホスホン酸といったアニオン系オリゴマーを例示することができる。また、天然物由来によるものとして低分子量アルギン酸や低分子量ヒアルロン酸を例示することができる。かかる酸基を有するオリゴマーの分子量としては、重量平均分子量で400～49,000である。

これらのうち、化学反応によるポリアクリル酸、ポリ（イソブチレンーマレイン酸）、ポリビニルホスホン酸といった酸基を有するオリゴマーは、工業的にはそれらの単量体を公知のラジカル重合開始剤を用い重合することにより得ることができる。

ラジカル重合開始剤としては、例えば無機過酸化物（過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等）、有機過酸化物（過酸化ベンゾイル、ジ-tert-ブチルパーオキシド、クメンヒドロキシパーオキシド、コハク酸パーオキシド、ジ（2-エトキシエチル）パーオキシジカーボネート等）、アゾ化合物（アゾビスイソブチルニトリル、アゾビスシアノ吉草酸、2,2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）ハイドロクロライド等）及びレドックス触媒（アルカリ金属の亜硫酸塩若しくは重亜硫酸塩、亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸アンモニウム、アスコルビン酸等の還元剤とアルカリ金属の過硫酸塩、過硫酸アンモニウム、過酸化物等の酸化剤の組み合わせよりなるもの）が挙げられる。これらの開始剤は混合して使用してもよい。

【0012】

更に、酸基を有するオリゴマーは、その基本骨格中に他の官能基を含む、ランダム共重合体として存在していても、ブロック共重合体として存在していてもよい。すなわち、オリゴマーを構成する単量体と、他の単量体の共重合体であってもよい。他の単量体としては、(a)他のアニオン性単量体、具体的には、アクリルアミド-2-エチルスルホン酸、ホスホキシエチル(メタ)アクリレート、ホスホキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等、(b)非イオン性単量体、具体的には(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート等、(c)アミノ基含有単量体やその4級化物、具体的にはジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート等を例示することができる。

本発明に使用する酸基を有するオリゴマーは、その塩を含むものである。塩としては、上記親水性オリゴマーのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩等が挙げられる。アルカリ金属塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、ルビジウム塩等が挙げられ、アルカリ土類金属塩としては、カルシウム塩、マグネシウム塩等が挙げられる。

【0013】

酸基を有するオリゴマーと、エポキシ基とエチレン性不飽和結合とを有する化合物との反応方法は、得られるエチレン性不飽和結合及び酸基を有するオリゴマーを水溶性不飽和単量体と共重合させることから、酸基を有するオリゴマーの水溶液中に、エポキシ基とエチレン性不飽和結合とを有する化合物を添加混合する方法が好ましい。この時必要ならば、ハイドロキノン等のラジカル重合禁止剤を添加したり、あるいは空気を導入してエポキシ基とエチレン性不飽和結合とを有する化合物の重合を禁止する操作を行ってもよい。エポキシ基とエチレン性不飽和結合とを有する化合物の酸基を有するオリゴマーに対する使用量は、酸基を有するオリゴマー1モルに対して、0.3~10モルの範囲が好ましく、より好ましくは0.5~5モルの範囲である。

エポキシ基とエチレン性不飽和結合とを有する化合物の酸基を有するオリゴマーに対する使用量が、かかる範囲にあれば、求める吸血特性が得られる他、反応した後、エチレン性不飽和結合及び酸基を有するオリゴマーの水溶液がゲル化せず安定性を保つことができる。

【0014】

酸基を有するオリゴマーと、エポキシ基とエチレン性不飽和結合とを有する化合物とを反応させる際の温度は、特に限定されないが、好ましくは20~150℃の範囲である。

上述のようにして得られる、本発明に使用するエチレン性不飽和結合及び酸基を有するオリゴマーの分子量は、重量平均分子量で500~50,000であることが好ましく、1000~30,000であることがより好ましい。重量平均分子量が500~50,000であれば、本発明の目的とするところの、血液吸収性の優れる吸水性材料を得ることができる。

【0015】

本発明に使用する分子中にエチレン性不飽和結合を有する水溶性不飽和単量体(以下水溶性不飽和単量体という)としては、例えば(a)イオン性単量体、具体的には(メタ)アクリル酸及びそのアルカリ金属塩やアンモニウム塩、アクリルアミド-2-エチルスルホン酸及びそのアルカリ金属塩等、(b)非イオン性単量体、具体的には(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド等、(c)アミノ基含有単量体やその4級化物、具体的にはジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの中で好ましいものは、(メタ)アクリル酸及びそのアルカリ金属塩やアンモニウム塩、(メタ)アクリルアミドである。

これらの水溶性不飽和単量体を単独で又は2種以上を併用して用いることができる。

【0016】

(メタ)アクリル酸のアルカリ金属塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩

、ルビジウム塩等が用いられるが、得られる吸収性樹脂の性能、工業的入手の容易さ、安全性等の面からナトリウム塩またはカリウム塩が好ましい。

これらの水溶性不飽和単量体は、水溶液中の単量体濃度が通常 20 重量%以上、好ましくは 25 重量%以上～飽和濃度となるように用いられる。

【0017】

又前記のイオン性単量体、例えば(メタ)アクリル酸、アクリルアミドー2-エチルスルホン酸等は、その少なくとも一部がアルカリ金属水酸化物や水酸化アンモニウム等で中和された形、即ち塩の形で使用するのが好ましい。中和の程度は通常 20～100 モル%、好ましくは 30～100 モル%である。

【0018】

これらの水溶性不飽和単量体に対する、前記のエチレン性不飽和結合及び酸基を有するオリゴマーの使用量は、重量比で 1/100～20/100 重量比が好ましく、さらに 3/100～15/100 重量部が好ましい。エチレン性不飽和結合及び酸基を有するオリゴマーをかかえる範囲で使用するにより、本発明の目的とするところの高い吸水性を付与することが可能となる。

これらの水溶性不飽和単量体、特にアクリル酸系単量体は、架橋剤を併用しなくても重合時にある程度の自己架橋が生じて吸収性樹脂を与えるが、吸液諸性能のバランスを取るには、前記の水溶性不飽和単量体に架橋剤を併用することが好ましい。

【0019】

架橋剤としては、2 個以上のエチレン性不飽和結合を有する単量体や、前記の水溶性不飽和単量体の有する官能基と反応する官能基を 2 個以上有する化合物が挙げられる。

2 個以上のエチレン性不飽和結合を有する単量体としては、(a)ポリオールジ又はトリ(メタ)アクリル酸エステル類、例えばポリオールがエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリグリセリン等であるもの、(b)前記(a)において、不飽和酸が(メタ)アクリル酸以外のもの、例えばマレイン酸、フマル酸等であるもの、(c)ビスアクリルアミド類、例えばN,N'-メチレンビスアクリルアミド等、(d)ポリエポキシドと(メタ)アクリル酸を反応させて得られるジ又はトリ(メタ)アクリル酸エステル類、(e)ポリイソシアネートと(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルを反応させて得られるジ(メタ)アクリル酸カルバミルエステル類、例えばポリイソシアネートがトリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等であるもの、(f)多価アリル化合物、例えばアリル化デンプン、アリル化セルロース、ジアリルフタレート、テトラアリロキシエタン、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、トリメチロールプロパントリアリルエーテル、ジエチレングリコールジアリルエーテル、トリアリルトリメリテート等が挙げられる。

これらの中でも、本発明では、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、N,N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド等が好ましい。

【0020】

水溶性不飽和単量体の官能基と反応する官能基を 2 個以上有する化合物としては、例えばジグリシジルエーテル化合物、ハロエポキシ化合物、イソシアネート化合物等が挙げられる。これらの中では、特にジグリシジルエーテル化合物が好ましい。

ジグリシジルエーテル化合物の具体例としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、ポリグリセリンジグリシジルエーテル等が挙げられる。この中でもエチレングリコールジグリシジルエーテルが好ましい。ハロエポキシ化合物としてはエピクロロヒドリン、 β -メチルエピクロロヒドリン等が挙げられ、イソシアネート化合物としては 2,4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられる。これらの架橋剤の使用量は、水溶性不飽和単量体に対して通常 10 重量%以下、好ましく

は5重量%以下である。

【0021】

本発明の吸収性材料は、エチレン性不飽和結合及び酸基を有するオリゴマーと、エチレン性不飽和結合を有する水溶性単量体とを共重合させることにより得られる。共重合反応は、吸水性樹脂を得るための公知の重合法を用いることができる。すなわちバルク重合法を用いても、また逆相懸濁重合法を用いてもよい。

【0022】

逆相懸濁重合法を用いる場合、エチレン性不飽和結合及び酸基を有するオリゴマー、水溶性不飽和単量体、架橋剤および界面活性剤の存在下に、ラジカル重合開始剤を用い、疎水性有機溶媒中で油中水滴型の逆相懸濁重合させることにより吸収性樹脂を得ることができる。

【0023】

使用される界面活性剤としては、逆相懸濁重合させて吸水性樹脂を製造する方法で知られている非イオン性界面活性剤、アニオン系界面活性剤のいずれかの界面活性剤、あるいは非イオン性共重合体、アニオン性共重合体、カチオン性共重合体のいずれかの共重合体、無機物等を挙げることができる。

【0024】

かかる非イオン性界面活性剤、共重合体としては、例えばポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレングリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、エチルセルロース、エチルヒドロキシエチレンセルロース、酸化ポリエチレン、無水マレイン化ポリエチレン・プロピレン・ジエン・ターポリマー、 α -オレフィンと無水マレイン酸の共重合体又はその誘導体等が挙げられる。

【0025】

また、アニオン性界面活性剤としては、例えば石けん、N-アシルアミノ酸塩、POEアルキルエーテルカルボン酸塩、アシル化ペプチド、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩-ホルマリン重縮合物、スルホコハク酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、N-アシルスルホン酸塩、硫酸化油、POEアルキルエーテルスルホン酸塩、アルキルアミド硫酸塩、アルキルリン酸塩、POEアルキルエーテルリン酸エステル又はその塩、POEアルキルアリルエーテルリン酸エステル又はその塩等が挙げられる。

【0026】

また、無機物として有機ベントナイトを例示することができる。
これら界面活性剤は2種以上を適宜併用することも可能である。また、疎水性有機溶媒中、モノマー水溶液中の何れで用いても良い。また、同種の界面活性剤、例えばアニオン性界面活性剤を疎水性有機溶媒中とモノマー水溶液中の両方において併用使用しても良い。さらには、異種の界面活性剤、例えば非イオン性界面活性剤を疎水性有機溶媒中にアニオン性界面活性剤をモノマー水溶液中に併用し用いてもよい。
これら界面活性剤の使用量は、疎水性有機溶媒に対して、0.05~10重量%、より好ましくは0.1~1重量%である。

【0027】

また、前記ラジカル重合開始剤の具体例としては、公知の水溶性ラジカル重合開始剤を用いることができる。そのいくつかを例示すると、(a)過酸化水素、(b)過硫酸塩、例えば過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム及び過硫酸アンモニウム等、(c)アゾ系開始剤、例えば2,2'-アゾビス(2-アミノジプロパン)2塩酸塩、2,2'-アゾビス(N,N'-ジメチレンイソブチルアミジン)2塩酸塩、2,2'-アゾビス{2-メチル-N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}等が挙げられる。これらの水溶性ラジカル開始剤は、単独でも混合してでも使用することができる。

又、過酸化水素、過硫酸塩は、例えば亜硫酸塩、L-アスコルビン酸等の還元性物質やアミン塩等を組み合わせてレドックス系の開始剤としても使用できる。

これらのラジカル重合開始剤は、水溶性不飽和単量体に対して、0.001～5重量%、特に0.01～1重量%の範囲で用いるのが好ましい。

【0028】

さらに、使用される疎水性有機溶媒の具体例としては、基本的に水に溶け難く、重合反応に不活性であればいかなるものも使用可能である。その一例を挙げれば、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン等の脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環状炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。工業的入手の安定性、品質等から見てn-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサン等が好ましい溶媒として挙げることができる。これらの疎水性有機溶媒の使用量は使用される水溶性不飽和単量体水溶液に対して、0.5～10重量倍、好ましくは0.65重量倍が採用される。

【0029】

本発明の吸収性樹脂の具体的な製造方法としては、まず重合装置内で界面活性剤を疎水性有機溶媒中に入れ、必要ならば若干加温して溶解せしめ、窒素等の不活性ガスを導入して脱気を行う。次にこの装置内に水溶性不飽和単量体を主成分とし、架橋剤、ラジカル重合開始剤、および必要に応じてチオール類、チオール酸類、第2級アルコール類、アミン類、次亜リン酸塩類等の水溶性連鎖移動剤を添加溶解した水溶性不飽和単量体水溶液を注入して、攪拌下、重合反応を行う。単量体水溶液は、疎水性有機溶媒中にその全部を供給してもよいし、または逐次供給してもよい。この際、エチレン性不飽和結合及び酸基を有するオリゴマーを疎水性有機溶媒中に添加することにより、疎水性有機溶媒中において水溶性不飽和単量体と共重合させることができる。

【0030】

水溶性不飽和単量体水溶液の逐次供給の具体的な方法としては、水溶性不飽和単量体を主体とする水溶液の一部、通常は1～25重量%を先ず疎水性有機溶媒中に供給して重合を開始させ、重合がある程度進行してから残りの水溶性不飽和単量体を主体とする水溶液を逐次供給しつつ重合を行わせるものである。また前記の方法以外の方法として、予め重合条件下に維持した疎水性有機溶媒中に最初から水溶性不飽和単量体を主体とする水溶液を逐次供給しながら、同時に重合を進行させるようにしてもよい。

重合温度は、重合開始剤にもよるが、通常は40～150℃で行われる。高温に過ぎると自己架橋が進行し生成する樹脂粒子の吸水能が低下する。逆に低温に過ぎると重合に長時間を要するばかりでなく、突発的な重合を引き起して塊状物を生成する恐れがある。好適な重合温度は60～90℃であり、特に疎水性有機溶媒の還流条件下で重合を行うのが好ましい。

【0031】

エチレン性不飽和結合及び酸基を有するオリゴマーを疎水性有機溶媒中に添加する方法としては、特に制限はないが、1)予めエチレン性不飽和結合及び酸基を有するオリゴマーを水溶性不飽和単量体水溶液と予め混合した後に、添加する方法、2)水溶性不飽和単量体の水溶液と同時に、添加する方法、3)水溶性不飽和単量体水溶液を疎水性有機溶媒中に供給した後、添加する方法等が挙げられる。

【0032】

これらのいずれの方法でもよいが、系の安定性がより保持できる点で、3)の方法が好ましい。水溶性不飽和単量体の水溶液を添加した後、エチレン性不飽和結合及び酸基を有するオリゴマーを添加する場合は、これをそのまま添加するか、又は界面活性剤を溶解させた疎水性有機溶媒を加え、攪拌分散させた後、添加する。後者の添加方法であれば、樹脂粒子同士が凝集を起こすこともなく、重合安定性が良好になることからより好ましい。この時使用する界面活性剤は、特に制限されず用いることができる。

【0033】

逆相懸濁重合における攪拌条件のうち、攪拌回転数は、用いる攪拌翼の種類、重合反応

槽のスケールによってその絶対値は異なってくるので一義的には示すことが出来ないが、攪拌速度が重合体粒子の平均粒子径に影響すること、及び本発明の目的を達成するためには、その平均粒子径が $100\mu\text{m} \sim 1000\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましいことから、通常 $100 \sim 1000\text{rpm}$ の範囲の攪拌回転数であることが好ましく、 $200 \sim 1000\text{rpm}$ の範囲であることがより好ましい。この範囲の攪拌回転数で、攪拌翼の種類、攪拌動力を適宜選択することにより、血液に対するぬれ面積の大きい非球形の吸水性樹脂粒子を得ることができる。

【0034】

前記の逆相懸濁重合法により、含水ゲル、過剰の界面活性剤及び疎水性有機溶媒からなるスラリー状の混合物が生成される。このスラリー状混合物は、公知の方法、例えば直接脱水或いは疎水性有機溶媒との共沸脱水を経て、乾燥、篩等を経る方法により、ゲル状の高吸水性樹脂を得ることができる。

【0035】

本発明で得られる吸水性樹脂に、表面架橋剤を用いて、その粒子の表面近傍を架橋反応させること（表面架橋）により、尿や血液等に対する浸透圧を一層高めることができる。

【0036】

表面架橋は、逆相懸濁重合法後に膨潤したビーズ状の粒子から、共沸脱水又は加熱等の適当な方法により直接脱水することにより、所定の含水率まで乾燥せしめた粉末状の樹脂と表面架橋剤とを混合することにより行うことができる。この時、吸水性樹脂と表面架橋剤とを均一に混合させるために、水及び親水性溶媒を使用することが好ましい。

かかる表面架橋剤としては、吸水性樹脂の表面近傍の官能基と反応可能な2個以上の官能基を有する化合物が挙げられる。また吸収用物品等に使用した場合、粒子の表面に残存するため、人体に対して安全性の高いものが好ましい。

【0037】

そのような化合物としては、例えばポリアミンやポリグリシジルエーテル等の2個以上のカルボキシ基（カルボキシレート基）と反応し得る反応性基を有する化合物、及び γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、N- β -（アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシランといったシランカップリング剤、シラノール縮合触媒であるジブチル錫ジラウリレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジオクトエート等、グリシジルメタクリレート等の反応性基を有するエチレン性不飽和化合物が挙げられ、これらを1種または2種以上用いることができる。

【0038】

前記親水性溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、およびイソブタノールのような低級アルコール類、アセトン、およびメチルエチルケトンのようなケトン類、ジオキサン、テトラヒドロフラン、およびジエチルエーテルのようなエーテル類、N,N-ジメチルホルムアミドおよびN,N-ジエチルホルムアミドのようなアミド類およびジメチルスルホキシドのようなスルホキシド類等が挙げられる。

水及び親水性溶媒は、樹脂100重量部に対して、水を50重量部以下で、親水性溶媒を60重量部以下混合して用いてもよい。

【0039】

吸水性樹脂と表面架橋剤との混合方法は、特に制限されず、例えば公知の混合装置を用いて行うことができる。

公知の混合装置としては、例えば円筒型混合機、二重壁円錐型混合機、高速攪拌型混合機、V字型混合機、リボン型混合機、スクリュウ型混合機、流動型炉ロータリーデスク型混合機、気流型混合機、双腕型ニーダー、内部混合機、粉碎型ニーダー、回転式混合機、スクリュウ型押出機等の混合装置等を挙げることができる。これらの混合装置で混合するには、樹脂を攪拌しながら表面架橋剤を添加することが好ましく、さらに表面架橋剤を噴霧しながら添加することがより好ましい。

【0040】

表面架橋の際の加熱時間は、加熱温度により適宜選択されるが、熱劣化を起こさずに吸収性能の高い吸収性重合体粒子を得るためには、60℃～300℃の温度で、5分から100時間以下であることが好ましい。

加熱装置としては、特に限定はしないが、通常乾燥機又は加熱炉を用いることができる。具体的には、例えば、溝型混合乾燥機、ロータリー乾燥機、ディスク乾燥機、流動層乾燥機、気流型乾燥機、赤外線乾燥機、減圧乾燥機等が挙げられる。

【0041】

更に、樹脂の表面濡れ性を向上させる為に、前記の水及び親水性溶媒中にHLBの高い非イオン性界面活性剤又はアニオン性界面活性剤を少量添加してもよい。

【0042】

本発明の製造方法で得られる吸収性樹脂は樹脂固定性が改良されているため、構成体基材であるパルプ等にしっかりと固定され、使用中吸収性能の変化が少ない紙オムツや生理用品等の吸収性物品を作成することができる。

特に、血液吸収性物品は、例えば、生理用ナプキン、タンポン、医療用血液吸収シート、ドリップ吸収剤、創傷保護材、創傷治療材、手術用廃液処理剤等の血液吸収特性が要求される物品が挙げられる。又、血液と同様にタンパク質を含む水、例えば、牛乳、母乳、おりもの等に対しても優れた吸収特性を示す他、従来の吸水性材料と同様の尿、海水、セメント水、土壌水、肥料含有水、雨水、排水等に対しても優れた吸収特性を有するため、その適用分野は広範囲である。

【実施例】

【0043】

以下、本発明を実施例と比較例により、一層、具体的に説明する。以下において、%は、特にことわりのない限り、全て重量基準であるものとする。尚、材料の諸性質は以下に概略を示した方法で測定した。尚、実施例1～3及び比較例1、比較例2の仕込組成を表1にまとめた。

【0044】

[血液吸引量の測定方法]

内径95mmのシャーレ中の馬脱繊維血（株式会社日本生物材料センターより入手）20mlに浸した15枚重ねのトイレットペーパー（55mm×75mm）上に、後記実施例で得られた重合体粒子約1gを加え、5分間吸液させた後、膨潤ゲルを採取してその重量を測定した。吸液後の膨潤ゲルの重量を、吸液前の重合体粒子の重量で除して、血液吸引量（g/g）を算出した。

【0045】

[繰り返し血液吸引量の測定方法]

内径95mmのシャーレ中に後記実施例で得られた重合体粒子約0.5gを秤量し、馬脱繊維血5gを加え、2分間吸液させた後、馬脱繊維血5gを再び加えその吸液状態の観察を行った。

【0046】

[平均粒子径の測定方法]

後記実施例で得られた重合体粒子を、目開き16メッシュ（1000 μ m）、30メッシュ（500 μ m）、100メッシュ（150 μ m）、140メッシュ（106 μ m）、235メッシュ（63 μ m）のふるい（JIS-Z8801）、受け皿の順に組み合わせ、最上の篩に重合体粒子を約20g入れ、充分振とうさせた。各ふるいに残った重合体粒子の重量を秤量し、全重量を100%として、重量分率より粒径分布を求め、重量基準の50%粒子径を平均粒子径とした。

【0047】

（参考例1）（酸基含有オリゴマーの調製例）

攪拌器、滴下装置、還流装置、および窒素ガス導入管を備えた反応容器に、イオン交換水の187.7部を仕込み、窒素雰囲気下、93℃まで昇温した。

次いで、同温度で、アクリル酸の124.3部と、過硫酸ナトリウムの9.79部とイオン交換水の61.29部とからなる溶液とを、各々2時間に亘って滴下した。

滴下終了後も、同温度に、6時間のあいだ保持した後、25℃まで降温した。

ここに、水酸化ナトリウムの30%水溶液を加えて、樹脂固形分（以下、N.V.と略記する。）が35%で、ガードナー粘度（以下、VIS.と略記する。）がG-Hで、pHが2.61の、目的とするポリアクリル酸樹脂を得た。以下、これを樹脂（D）と略記する。樹脂（D）の重量平均分子量は約3,900であった。

【0048】

（参考例2）（エチレン性不飽和結合及び酸基を有するオリゴマー（A-1）の調製例）

攪拌器、滴下装置、還流装置、および空気導入管を備えた反応容器に、樹脂（D）の161部を仕込み、空気雰囲気下、70℃まで昇温した。

次いで、同温度で、メタクリル酸グリシジル（以下、GMAと略記する。）の4部を加えて、同温度に1時間の間保持した。反応後、水酸化ナトリウムの30%水溶液の43.88部を加えて、pHが5.07の、目的とする、エチレン性不飽和結合及び酸基を有するオリゴマー（A）の溶液を得た。以下、これをオリゴマー（A-1）と略記する。オリゴマー（A-1）の重量平均分子量は約4,100であった。

【0049】

（参考例3）（エチレン性不飽和結合及び酸基を有するオリゴマー（A-2）の調製例）

攪拌器、滴下装置、還流装置、および空気導入管を備えた反応容器に、樹脂（D）の161部を仕込み、空気雰囲気下、70℃まで昇温した。

次いで、同温度で、メタクリル酸グリシジル（以下、GMAと略記する。）の8部を加えて、同温度に1時間の間保持した。反応後、水酸化ナトリウムの30%水溶液の43.88部を加えて、pHが5.07の、目的とする、エチレン性不飽和結合及び酸基を有するオリゴマー（A）の溶液を得た。以下、これをオリゴマー（A-2）と略記する。オリゴマー（A-2）の重量平均分子量は約4,300であった。

【0050】

《実施例1》

500mlの三角フラスコにアクリル酸30gを加え、外部より冷却しつつ水酸化リチウム・1水和物8.74gを溶解した水酸化リチウム水溶液81.5gを滴下してアクリル酸の50モル%を中和した。この液に、ラテムルPS（アルカンスルホン酸ナトリウム花王株式会社製）1.89gを添加し溶解した。更に、この液にN,N'-メチレンビスアクリルアミド23.4mg、過硫酸アンモニウム0.05gを加えて溶解した。

これとは別に、攪拌装置、温度計、還流装置、窒素ガス吹き込み装置を装着した500mlの4ツ口フラスコに、シクロヘキサン164gを加え、これにレオドールTW-O106V（ポリオキシエチレンソルビトールモノオレート（EO；6モル付加体）（HLB=10.0）花王株式会社製）0.41gを添加して500rpmで攪拌しながら分散させた。次に、フラスコを窒素置換した後、75℃に昇温し、前記で調製したアクリル酸水溶液を60分間で滴下した。滴下後、先に得られたエチレン性不飽和結合及び酸基を有するオリゴマー（A-1）8gを一括添加した。次いで70～75℃で3時間保持した後、シクロヘキサンとの共沸によって生成した樹脂の含水率が10%になるまで脱水を行った。尚、攪拌は500rpmの回転数で一定して行った。反応終了後、デカンテーションでシクロヘキサン相を分離し、続いて得られた含水重合体粒子から減圧乾燥により水を除去し、重合体粉末を得た。

500mlフラスコに得られた重合体粒子30gを秤量し、そこへアセトン1.2g、イオン交換水2.1g、グリシジルメタクリレート0.09g、過硫酸アンモニウム0.09gからなる混合溶液と、親水性シリカ（日本アエロジル株式会社製、200CF）0.3gを均一に散布した。含水重合体粒子を108℃で1時間減圧乾燥することにより重合体粒子の表面架橋を行った。前記の重合体粒子の特性評価結果を、表1-1に示す。実施例1で得られた重合体粒子は、表1-1に示すように血液吸収力が高く、優れた繰り返し吸血性を有することが判る。

【0051】

《実施例2》

エチレン性不飽和結合及び酸基を有するオリゴマー (A-1) をオリゴマー (A-2) に変更した以外は実施例1と同様の操作により重合体粒子を得た。前記の重合体粒子の特性評価結果を、表1-1に示す。実施例2で得られた重合体粒子は、表-1に示すように血液吸収力が高く、優れた繰り返し吸血性を有することが判る。

【0052】

《比較例1》

オリゴマー (A-1) を添加しない以外は実施例1と同様の操作により重合体粒子を得た。
前記の重合体粒子の特性評価結果を、表1-1に示す。

【0053】

《比較例2》

500Lのデスクップにアクリル酸150gを加え、外部より冷却しつつ水酸化ナトリウム33.3gを溶解した水酸化ナトリウム水溶液341.5gを滴下してアクリル酸の50モル%を中和した。次いで、N, N'-メチレンビスアクリルアミド468mg、過硫酸アンモニウム620mg添加溶解させた。攪拌装置、温度計、還流装置、窒素ガス吹き込み装置を装着した2Lの4ツ口フラスコに、シクロヘキサン820gを加え、これにレオドールスーパーSP-S10 (ソルビタンモノステアレート、花王株式会社製) 3.75gを添加して350rpmで攪拌しながら分散させた後、4ツ口フラスコを氷水内で10℃まで冷却した。次に、フラスコ内を窒素置換した後、調製したアクリル酸水溶液を添加混合した。この時、4ツ口フラスコ内の温度は14℃であった。添加後フラスコを60℃のウオーターバス中で加熱することにより昇温したところ、25℃に達した時点でフラスコ内が白濁し、その後トルクが上昇した。さらに昇温を続けたところ安定な分散液が得られた。65~75℃で3時間保持した後、シクロヘキサンとの共沸によって生成した樹脂の含水率が10%になるまで脱水を行った。尚、攪拌は350rpmの回転数で一定して行った。反応終了後、デカンテーションでシクロヘキサン相を分離し、続いて得られた含水重合体粒子から減圧乾燥により水を除去し、重合体粉末を得た。前記吸収性樹脂からなる吸収性材料の特性評価結果を表-1に示す。

【0054】

【表1】

表-1

	平均粒径 (μm)	血液吸収量 (g/g)	繰り返し吸血性
実施例1	160	11.9	速やかに吸血
実施例2	160	12.1	速やかに吸血
比較例1	160	11.5	徐々に吸血
比較例2	50	2.8	吸血せず

【書類名】要約書

【要約】

【課題】着色することなく、体液、特に血液の吸収性能、繰り返し吸血性が改良された吸収性材料を提供する。

【解決手段】

すなわち本発明は、エポキシ基及びエチレン性不飽和結合を有する化合物とポリ(メタ)アクリル酸等とを反応させて得られる、エチレン性不飽和結合及び酸基を有し、重量平均分子量が500～50,000のオリゴマーと、エチレン性不飽和結合を有する水溶性単量体との共重合体からなる吸収性樹脂を主成分として含んでなる吸収性材料を提供するものである。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 0 1 9 7 5 7
受付番号	5 0 4 0 0 1 4 0 1 7 6
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 6 年 1 月 2 9 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成 1 6 年 1 月 2 8 日
-------	--------------------

特願 2 0 0 4 - 0 1 9 7 5 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 8 8 6]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 7 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都板橋区坂下 3 丁目 3 5 番 5 8 号

氏 名 大日本インキ化学工業株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/000750

International filing date: 21 January 2005 (21.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-019757
Filing date: 28 January 2004 (28.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 March 2005 (17.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse